Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Die Untersuchungsmethoden bei Silikatschmelzen

von

C. Doelter,

k. M. k. Akad.

(Mit 6 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. April 1906.)

Die Anwendung der physikalischen Chemie auf die Abscheidung der Silikate im Schmelzflusse bietet nicht geringe Schwierigkeiten, denn es mußten einerseits die Methoden bei diesen hochschmelzenden Körpern stark modifiziert und zum Teil neue gefunden werden, andrerseits traten auch vom theoretischen Standpunkte vielfache Unterschiede von bisher untersuchten Stoffen auf, da die Viskosität Verzögerungen der Geschwindigkeit, mit welcher sich die Gleichgewichte einstellen, hervorbringt. Schon die Art und Weise der Abscheidung aus dem Schmelzfluß erfolgt nicht wie bei Legierungen nach dem eutektischen Schema, wie J. Vogt im vorhinein aus theoretischen Gründen annahm, und die einfachsten Vorgänge, wie die des Schmelzens und Erstarrens, zeigen gewisse Abweichungen von denen der bisher untersuchten Stoffe. Unsere Kenntnisse von den Zuständen in der Silikatschmelzlösung und von den Vorgängen bei der Erstarrung sind bisher sehr geringe gewesen, können aber nicht durch theoretische Betrachtungen allein, sondern durch gründliche experimentelle Durchforschung und Vermehrung des Tatsachenmaterials gefördert werden. Es scheint aber von Wichtigkeit, die Methoden der Forschung mit Bezug auf ihre Brauchbarkeit näher zu besprechen.

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Die Bestimmung der Schmelz- und Erstarrungspunkte der Silikate.

Die Silikate zerfallen bezüglich ihres Schmelzpunktes in zwei Gruppen:

A. Solche mit scharfem Schmelzpunkte.

B. Solche, bei denen die Schmelzgeschwindigkeit so klein ist, daß zwischen dem Beginn des Schmelzens, dem Auftauchen von Partikeln der flüssigen Phase und dem völligen Verschwinden der festen Phase ein langer Zwischenraum von 60 bis 100° vorhanden ist; es ist also ein fester Schmelzpunkt hier kaum zu bestimmen, sondern ein unterer und ein oberer Punkt des Schmelzintervalles, was mit der Dissoziation im Zusammenhange steht.

Daher stimmen für erstere die Beobachtungen verschiedener Forscher gut überein, für letztere jedoch nicht mehr; es handelt sich dabei oft um beträchtliche Differenzen; diese können allerdings, aber wohl nur zum Teil, Verschiedenheiten der Methode zugeschrieben werden, in der Hauptsache handelt es sich um die Schwierigkeit, den Schmelzpunkt, respektive das Intervall zu bestimmen.

Diese Unterscheidung der zwei Gruppen konnte erst nach ausgedehnter Untersuchung durchgeführt werden, wobei aber betont werden muß, daß auch Übergänge zwischen jenen Abteilungen vorhanden sind. Zu der ersten Gruppe gehören nur einfache Ca-, Mg-, Fe-Silikate, Augite, Hornblenden, Olivine.

Dagegen zeigen die Alumo-Doppel-Silikate von der Form

$$\overset{II}{R}SiO_3 . Al_2SiO_5 \qquad \overset{I}{R_2}SiO_3 . Al_2Si_3O_9 \qquad \overset{I}{R_2}SiO_3 . Al_2Si_3O_9 . 2SiO_2$$

welche möglicherweise durch thermolytische Dissoziation in derartige Gruppen zerfallen, das erwähnte große Intervall; aber dieser Unterschied ist nicht der einzige zwischen den beiden Gruppen, denn weitere Unterschiede liegen in der verschiedenen Kristallisationsgeschwindigkeit und dem verschiedenen Kristallisationsvermögen, welche bei der ersten Gruppe beträchtlich größer sind als bei der zweiten. Es muß aber hervorgehoben werden, daß beide Gruppen durch Zwischen-

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

glieder ineinander übergehen, und zwar auch bezüglich der Viskosität der betreffenden Schmelzen, welche die Ursache des verschiedenen Verhaltens ist.

Es dürfte also immerhin ein Zusammenhang existieren zwischen chemischer Konstitution, Dissoziation, Schmelzpunktsintervall, Viskosität, Kristallisationsgeschwindigkeit der Silikate.

Einfacher konstituierte Silikate (Gruppe *A*) haben scharfen Schmelzpunkt, geringere Viskosität und größeres Kristallisationsvermögen. Komplexere Silikate (Gruppe *B*) haben ein großes Schmelzpunktsintervall, große Viskosität, geringere Kristallisationsgeschwindigkeit.

Nun zeigen bekanntlich Doppelsalze ein Schmelzintervall und man könnte versucht sein, die zweite Klasse als Doppelsalze zu betrachten und hat auch W. Meyerhoffer darauf aufmerksam gemacht, daß Doppelsalze keinen scharfen Schmelzpunkt haben, sondern ein Schmelzpunktintervall; ob aber deshalb die komplexeren Silikate etwa als Doppelsalze zu betrachten wären, ist auf Grund dieses Verhaltens nicht zu entscheiden; doch dürfte es sich hier um einen Zerfall in Komponenten im Schmelzfluß handeln.

Bestimmung der Schmelzpunkte der Mineralien.

Die Art und Weise der Bestimmung der Schmelzpunkte, d. h. die verschiedenen Methoden, habe ich schon früher geschildert.[1] Man kann entweder im Horizontalofen das Schmelzen beobachten, was aber weniger genau ist, oder im vertikalen elektrischen Ofen. Naheliegend war es, die thermische Methode anzuwenden, doch ist dies bei der Bestimmung der natürlichen Vorkommen schon deshalb schwierig, weil es schwer ist, reines Material in größeren Mengen, wie es diese Methode verlangt, zu erhalten. Abgesehen davon, stellt sich im Laufe der Untersuchung heraus, daß diese Methode nur bei den erstgenannten Silikaten *(A)* anwendbar ist. Bei den andern Silikaten ist die Schmelzgeschwindigkeit doch zu

[1] Silikatschmelzen I, diese Sitzungsberichte, 1904, Bd. 113.

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

gering, so daß ein Verweilen des Thermometers selten eintritt und in vielen Fällen ganz fehlt; die Zeittemperaturkurve hat daher keinen horizontalen Teil, was auch aus der Arbeit von Allen und Day über Feldspate hervorgeht. Den Verlauf der Kurven zeigt Fig. 1.

Eine Kurve wie die in *d* gezeichnete kommt meistens nur bei Augiten und solchen Verbindungen vor, bei denen dem Beginn des Schmelzens auch gleich die Verflüssigung folgt (Gruppe *A*).

Ein zweiter Fehler liegt im Mangel an Rühren, welches ja bei der thermischen Methode eine Bedingung der Genauigkeit der Bestimmung ist.

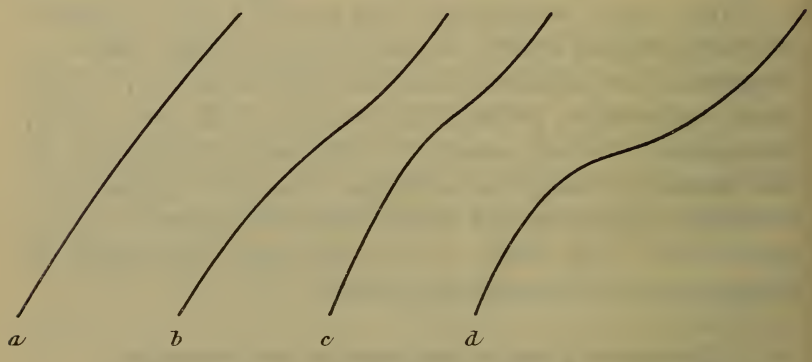


Fig. 1.

Auch Day und Allen erhielten ähnliche Kurven und nur Anorthit (d. h. das entsprechende künstliche Calciumaluminiumsilikat) zeigte eine ausgesprochene Kurvenneigung, doch war auch hier ein Stillstand des Thermometers während einer Minute nicht wahrzunehmen.[1]

Vergleich der thermischen und der optischen Methode.

Die Methoden zur Schmelzpunkts-, respektive Erstarrungspunktsbestimmung sind dieselben, die bei der polymorphen Umwandlung zur Bestimmung des Umwandlungspunktes dienen.

---

[1] Zeitschr. für physik. Chemie, 53, p. 24 (1906).

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Bakhuis-Roozeboom[1] teilt sie ein in optische, thermische, volumetrische, elektrische. Von diesen ist, wie ich an anderem Ort ausgeführt habe, besonders die optische für Mineralien geeignet.[2] Die elektrische durch Bestimmung der Änderung der Leitfähigkeit ist vorläufig für Silikate technisch zu schwierig durchführbar, ebenso wie die volumetrische.

Ich hatte anfangs die thermische Methode für die genaueste gehalten, bin aber im Laufe meiner mehrjährigen Untersuchungen doch zu dem Resultate gelangt, daß sie eben nur bei wenigen Silikaten genaue Resultate gibt und daß man leicht bei der thermischen Methode ohne optische Untersuchung Irrtümer begehen kann. Ich komme zu dem Schlusse, daß die optische Methode die genaueste zur Bestimmung der Schmelzpunkte ist und daß die thermische Methode nur bei der Klasse *A* der Silikate ebenso genaue Resultate gibt wie die mikroskopische; auch bei den Feldspaten ist sie weniger zu empfehlen.

Dann möchte ich noch auf eine Fehlerquelle der thermischen Methode aufmerksam machen. Bei der Erhitzung eines elektrischen Ofens wird nicht immer eine langsam ansteigende Temperatur zu beobachten sein, sondern, da man ja gewöhnlich diese durch Ausschaltung von Widerstand erhöht, oft eine ruckweise; Konstantbleiben der Temperatur kann daher auch, ohne daß Schmelzen eintritt, beobachtet werden. Bei der Abkühlung einer Schmelze tritt dieser Fehler nicht ein, da man die erhitzte Schmelze in ein Bad von konstanter Temperatur bringt und abkühlen läßt. Die thermische Methode kann daher bei der Schmelzpunktsbestimmung von Silikaten im allgemeinen keinen hohen Grad von Genauigkeit erreichen; sie erfordert dazu auch sehr große Mengen, wobei aber leicht an einzelnen Stellen des Schmelzgefäßes Temperaturdifferenzen eintreten, da ja nicht gerührt werden kann; diese Unmöglichkeit des Rührens ist eine Fehlerquelle.

Zur optischen Bestimmung der Schmelzpunkte habe ich mehrere Methoden angewandt.

---

[1] Heterogene Gleichgewichte, I, p. 156.

[2] Physikalisch-chemische Mineralogie, p. 26.

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

1. Beobachtung von kleinen Splittern mit einem Fernrohr, wobei jene in einem elektrischen Horizontalofen (Heräus) auf einem Halter befestigt waren, neben welchem sich die Lötstelle des Thermoelementes befand. Die Methode zeigt aber nicht die nötige Genauigkeit, insbesondere nicht bei jenen Silikaten, die ein großes Schmelzintervall haben.

2. Beobachtung von kleinen, aus feinem Silikatpulver geformten Tetraedern, deren Kanten wie bei der erwähnten Methode mit dem Fernrohre beobachtet wurden, wobei schließlich das Pulver unter dem Mikroskop untersucht wird.

3. Das feine Pulver wird mit eingestecktem Thermoelement in einem Tiegel im Vertikalofen erhitzt; hiebei kombiniere ich die thermische Methode mit der Beobachtung der Festigkeit der Schmelze. Insbesondere läßt durch letztere sich ziemlich genau der Punkt, bei dem die Schmelze zu erweichen beginnt, und daher der untere Schmelzpunkt bestimmen; der obere Punkt, bei dem alles flüssig ist, ist zu subjektiv und man muß daher etwas von dem Pulver herausnehmen und unter dem Mikroskop beobachten, ob alles flüssig ist; man kann den Punkt auch leicht überschreiten. Daß die thermische Methode allein nicht genau ist, erwähnte ich früher; man übersieht jedenfalls bei ihr den unteren Punkt, den Beginn der Umwandlung, weil die Wärmeabsorption erst bei der eigentlichen Verflüssigung merkbar wird. Nur bei der ersten Klasse von Silikaten, welche einen scharfen Schmelzpunkt haben, ist die thermische Methode gut anwendbar, doch kann hier der Schmelzpunkt auch nach den früher erwähnten optischen Methoden 1 und 2 ebensogut bestimmt werden; auch verwendbar scheint jene bei der Bestimmung der Erstarrungspunkte.

4. Die genaueste Methode zur Beobachtung des Schmelzvorganges ist aber die vermittels des Kristallisationsmikroskopes für hohe Temperaturen.

Man wendet hiezu möglichst feines Pulver an, das in dünner Schicht am Boden des Quarzglasschälchens ausgebreitet wird, und beobachtet die Veränderung einzelner winziger Blättchen oder die Konturen aus Pulveraggregaten.

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Es läßt sich dabei schon der Beginn des Schmelzens sehr gut an der Umrandung der festen Blättchen beobachten, deren Konturen allmählich sich runden; später wird das Ganze zähflüssig, was sich ausgezeichnet unter dem Mikroskop beobachten läßt, indem sich Tropfen bilden und auseinandergetrennte Teilchen zusammenfließen oder die ganze Flüssigkeit, wenn sie schon dünnflüssig ist, wandert. Aber man kann in manchen Fällen beobachten, daß Teile nur zähflüssig sind, und ist diese Methode wie keine andere geeignet, die Umwandlung der festen Substanz zu beobachten. Wenn die Substanz einen größeren Grad von Flüssigkeit angenommen hat, wird sie ganz durchsichtig und man kann daher auch die Viskosität nach dem Grade des Durchscheinens oder der Durchsichtigkeit schätzen.

Bei größerem Flüssigkeitsgrad ist das Fließen zu beobachten. Beim Schmelzprozeß ergibt sich, daß man in allen Fällen ein Intervall hat, d. h. daß der Punkt, bei dem das Schmelzen anfängt, mit dem, bei welchem ein vollkommener Flüssigkeitsgrad zu beobachten ist, nicht zusammenfällt. Ich habe daher von Anfang an getrachtet, diese zwei Punkte gesondert zu betrachten, es kann der Unterschied beider, also das Intervall, nur 10 bis 30° (bei den unter *A* aufgezählten Silikalten), in andern Fällen aber 60 bis 100° betragen, daher man bei den Silikaten der zweiten Gruppe *B* von einem scharfen Schmelzpunkte nicht sprechen kann.

Sehr wesentlich ist bei der Schmelzpunktsbestimmung die Zeit, respektive die Dauer der Erhitzung.

Schon Joly machte darauf aufmerksam, daß man beim Erhitzen während mehrerer Stunden doch ganz andere Schmelzpunkte erhält, als wenn man rasch erhitzt, und dies ist vollkommen richtig; es ist äußerst wahrscheinlich, daß, wenn man den Körper durch mehrere Tage bei dem untersten Punkte belassen würde oder wenig darüber, man die Umwandlung in amorphen Zustand (in eine noch zähe Flüssigkeit) erhalten könnte. Allerdings sind die von mir beobachteten Unterschiede nie solche, wie sie Joly angab (er fand Unterschiede von mehreren hundert Graden).

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Der obere Schmelzpunkt, respektive der obere Punkt des Intervalles ist der, bei dem keine feste Phase mehr vorhanden ist, doch ist manchmal die Viskosität der Schmelze noch oft eine bedeutende.

Da man bei der optischen Methode den Umwandlungsprozeß vollkommen verfolgen kann, so ist diese bei der Bestimmung der Schmelzpunkte der Silikate um so mehr der thermischen vorzuziehen, als diese wegen der geringen Lösungsgeschwindigkeit in vielen Fällen keinen deutlichen Knickpunkt der Temperaturzeitkurve ergibt. Die Genauigkeit der Messung kann bei der mikroskopischen Methode ebenso erreicht werden wie bei den andern; man muß, damit die Lötstelle die Temperatur des zu untersuchenden Pulvers habe, jene mit dem Boden des kleinen Quarzglasgefäßes, welches das Pulver enthält, in Berührung bringen.

Bei gemengten Schmelzen ist es vorteilhafter, Dünnschliffe zu beobachten, weil dann die Kristallumrisse, die deutlich hervortreten, in Bezug auf die allmähliche Veränderung beim Schmelzen gut zu beobachten und die Schmelzintervalle genau meßbar sind.

Was nun die Abnahme der Viskosität bei steigender Temperatur anbelangt, so habe ich in einer früheren Arbeit gezeigt, daß in manchen Fällen, trotzdem der Körper bereits amorph-isotrop ist, der Flüssigkeitsgrad ein geringer sein kann und daher das Verschwinden der festen kristallisierten Phase nicht unbedingt mit dem Eintreten des eigentlichen Flüssigkeitszustandes einzutreten braucht. Viele Silikate werden zu Glas umgewandelt, ohne dünnflüssig zu werden. Die Wärmeabsorption, also das Stillstehen des Pyrometers, kann, falls eine solche überhaupt merklich ist, was, wie wir sahen, in sehr vielen Fällen nicht zutrifft, auch bei höherer Temperatur eintreten, wenn Dünnflüssigkeit eintritt.

Die Erstarrungspunkte der Silikate.

Die Erstarrungspunkte homogener Silikate von bestimmter chemischer Zusammensetzung fallen nie mit ihren

[1] Silikatschmelzen III. diese Sitzungsberichte, 114 (1905).

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Schmelzpunkten zusammen, sondern liegen immer tief unter ihnen, was von der Unterkühlung abhängt. Da aber die Unterkühlung wieder abhängt von der Abkühlungsgeschwindigkeit, von der Maximaltemperatur, auf welche erhitzt wurde, von der Zahl der Umschmelzungen, so ist ein fixer Erstarrungspunkt überhaupt nicht vorhanden, das um so mehr, als nicht ein eigentlicher Erstarrungspunkt, sondern ein Erstarrungsintervall existiert, welches größer oder kleiner sein kann, was wieder von der Abkühlungsgeschwindigkeit abhängt. Die Bestimmung der Erstarrungspunkte einer Reihe von Mischungen hat nur dann Wert, wenn die Abkühlung stets unter denselben Bedingungen vor sich geht.

Die Bestimmung der Erstarrungspunkte kann erfolgen 1. durch die thermische Methode, 2. unter dem Mikroskop, 3. dadurch, daß man den oberen Punkt, bei welchem die Schmelze viskos wird, und den unteren Punkt, bei welchem sie ganz fest wird, bestimmt; in letzterem Falle ist die Schmelze ganz hart. Eine genauere Bestimmung der Erstarrungspunkte kann nur dort erfolgen, wo die Silikate bei langsamer Abkühlung kristallinisch und nicht glasig erstarren; in dem Falle des Glasigerstarrens sind die zwei ersten Methoden unbrauchbar und nur der Punkt des Starrwerdens läßt sich nach 3. bestimmen, aber dieser Punkt hat dann auch weniger Wert.

Bei der Erstarrung kann die thermische Methode wenigstens bei manchen Silikaten besser angewandt werden als bei dem Schmelzprozesse.

Man kann die thermische Methode mit der unter dem Mikroskop vergleichen und man wird, aber nicht durchwegs, genaue Übereinstimmung erhalten, weil, wie früher auseinandergesetzt, die thermische Methode keine so genaue ist, da die Erstarrung in den meisten Fällen nicht plötzlich, sondern allmählich erfolgt und dann die Zeittemperaturkurve keinen horizontalen Kurventeil zeigt, aber dort wird die thermische Methode von Nutzen sein, wo Silikate von großem Kristallisationsvermögen rasch sich abscheiden. Aber bei mehreren Komponenten wird uns die thermische Methode nicht Aufschluß darüber geben, welche der Kristallarten sich im jeweiligen Moment

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

abscheidet; das ist nur durch die mikroskopische Methode möglich.

Bei der Bestimmung des Schmelzpunktes kann auch die Feststellung des Erstarrungspunktes zur Kontrolle des ersteren dienen, da die erste Erstarrung mit dem Beginn des Schmelzens zusammenfällt und natürlich nicht höher gelegen sein kann als der eigentliche Schmelzpunkt.

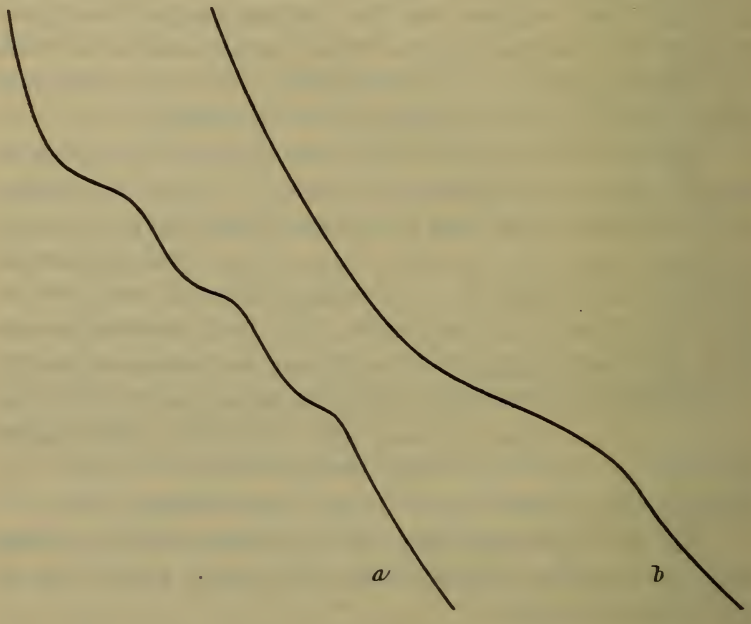


Fig. 2.

Bei zwei Komponenten oder mehreren wird die Gestalt der Zeittemperaturkurven noch komplizierter und sich der in Fig. 2, *a* abgebildeten nähern.

Die Erstarrung einheitlicher Schmelzen geht entweder normal wie in Fig. 2, *b* vor sich — und dies ist der Fall bei den Schmelzen von großem Kristallisationsvermögen *(A)* — oder sie geht auch ruckweise vor sich, was besonders bei den Schmelzen *(B)* vorkommt; bei solchen, deren Kristallisationsvermögen sehr klein ist, hat man eine fast gerade Linie; hier ist dann der Erstarrungspunkt schwer bestimmbar.

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Die Erstarrungspunkte von Silikatgemengen aus zwei oder mehr Komponenten[1] werden nach denselben Methoden bestimmt. Aber weder die thermische noch die Prüfung der Starrheit können uns Aufschluß geben über die Reihenfolge, nach welcher die einzelnen Komponenten erstarren, und darüber, ob sie nacheinander oder gleichzeitig erstarren. Genaue Kenntnis der Verhältnisse können wir nur erhalten, wenn wir die Abscheidung unter dem Mikroskop prüfen. Man kann, um zu erkennen, welche der Komponenten sich später ausscheidet, auch Kristallisationsversuche mit Temperaturmessungen derart einrichten, daß man anfangs sehr langsam abkühlt, bis die Schmelze stark viskos geworden ist, und dann den Versuch unterbricht und den Tiegel mit der Schmelze herausnimmt, dann kristallisiert meistens nur eine Komponente, während die zweite und dritte glasig erstarrt, und die spätere Untersuchung unter dem Mikroskop ergibt, welche der Komponenten zuerst kristallisiert erstarrte. Schwierigkeiten macht die Bestimmung der letzten Ausscheidung, d. h. des Punktes, bei dem die Kristallbildung abgeschlossen ist, da man sich ja auch bei mikroskopischer Untersuchung darin irren kann, falls die Schmelze ganz kristallin ist oder wenigstens nur Spuren von Glas enthält.

Dieser Punkt ist in einer Schmelze daran zu erkennen, daß alles fest ist. Aber wo Glas zurückgeblieben ist, ist dieser letzte Punkt nicht der Kristallisationsendpunkt. Unter dem Mikroskop läßt er sich nur bei kristallinischen Schmelzen gut bestimmen als der Punkt, bei dem sich die letzten Kristalle bilden. Dieser Punkt ist aber in hohem Grade von der Unterkühlung abhängig und diese wieder von der Abkühlungsgeschwindigkeit, der Maximaltemperatur, zu welcher die Schmelze erhitzt wurde, der Häufigkeit der Umschmelzungen.

Daher erhält man bei Wiederholung der Versuche, wenn jene Bedingungen wechseln, Verschiedenheiten von 30 bis 40°. Man kann daher dem unteren Erstarrungspunkte keinen so großen Wert beilegen.

[1] Schaum und Schönbeck, Annalen der Physik (11), VIII, 652 (1902).

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Die Bestimmung der eutektischen Punkte.

Zur Aufsuchung dieses Punktes ist es notwendig, Mischungen der beiden Komponenten bei wachsender Konzentration zu untersuchen. Die Schmelzpunkte kristalliner Gemenge, sei es, daß man Mischungen von Mineralpulvern, sei es, daß man bereits kristallin erstarrte umgeschmolzene Gemenge nimmt, geben, wie ich durch viele Experimente nachgewiesen habe, oft keine eutektischen Punkte. Hiebei ergibt sich aber, daß der unterste Erweichungspunkt der Gläser mit der Konzentration sich regelmäßig verschiebt und nicht etwa, wie man glauben könnte, bei allen Mischungen verschiedener Konzentration sich gleichbleibt. Die unteren Erweichungspunkte der Gläser sind daher wichtig. Die eutektische Mischung gibt sich im Glas durch ein geringes Schmelzintervall kund.

Wir haben folgende Kurven:

1. Kurven der Schmelzpunkte gemengter feinster Pulver.

2. Kurven der Schmelzpunkte kristallinisch erstarrter Mischungen.

3. Kurven der Schmelzintervalle der Gläser.

4. Kurven der Erstarrungsintervalle der Mischungen.

Es ergeben sich bei jeder dieser Kurven ein oberster und ein unterster Schmelzpunkt, man kann also acht Kurven konstruieren. Die Höhe der Schmelzpunkte folgt der angegebenen Reihenfolge der Kurven von 1 bis 4. Die Erstarrungspunkte sind wegen der Unterkühlung die niedrigsten Punkte, aber der Kristallisationsendpunkt ist stark von der Unterkühlung abhängig und wechselt daher mit der Abkühlungsgeschwindigkeit.

Weniger beeinflußbar ist der obere Erstarrungspunkt, der Beginn der Kristallisation, und dieser Punkt stimmt bei den meisten Mischungen mit den Schmelzpunkten der Gläser, d. h. mit dem unteren Punkte ihres Erweichungsintervalles, überein, wie die Versuche ergaben.

Die Kurven der Punkte völliger Erstarrung und des Beginnes der Kristallisation gehen wegen der Unterkühlung nicht

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

immer parallel, doch sind die Kurven der Punkte, bei welchen die Kristallisation beginnt, den Kurven, welche die Erweichungspunkte der Gläser darstellen, zumeist parallel und wenig von jenen verschieden. Aus allem dem geht hervor, daß bei Berechnungen mit dem Erstarrungs- und Schmelzpunkte keine große Genauigkeit möglich ist, da ja in gemischten Schmelzen die Erstarrungspunkte von der Unterkühlung so abhängig sind.

Berechnung der eutektischen Mischung.

J. H. Vogt berechnet die eutektische Mischung nach der Formel:

$$x_a = \frac{\left[\frac{0{\cdot}02\,.\,T_b^2\,.\,[100+n_a(1+\alpha_a)]}{R_b\,.\,n_a(1+\alpha_a)} - (T_b - T_a)\right]}{0{\cdot}02\,\frac{T_b^2}{R_b}\cdot\frac{100+n_a(1+\alpha_a)}{n_a(1+\alpha_a)} + 0{\cdot}02\,\frac{T_a^2}{R_a}\cdot\frac{100+n_b(1+\alpha_b)}{n_b\,.\,(1+\alpha_b)}}.$$

In dieser Formel sind T_a, T_b die Schmelzpunkte der Komponenten in absoluter Zählung, R_a, R_b deren Schmelzwärmen in Grammkalorien, n_a, n_b die Molekulargewichte der Verbindungen, α_a, α_b die Dissoziationsgrade. Da man aber letztere gar nicht kennt, so kann man sie auch nicht in Berechnung ziehen und die Formel ist nur anwendbar, wenn man $\alpha_a = \alpha_b = 0$ setzt; die Formel würde sich dann vereinfachen zu:

$$x_a = \frac{\left(\frac{0{\cdot}02\,.\,T_b^2}{R_b}\cdot\frac{100+n_a}{n_a}\right) - (T_b - T_a)}{\frac{0{\cdot}02\,.\,T_b^2}{R_b}\cdot\frac{100+n_a}{n_a} + 0{\cdot}02\,\frac{T_a^2}{R_a}\cdot\frac{100+n_b}{n_b}}.$$

Hiebei ist aber zu bemerken, daß R_a, R_b bisher nur sehr approximativ bestimmt sind und daß bei den sehr viskosen Silikaten es schwer zu sagen ist, wo der Schmelzpunkt liegt; man bekommt daher nur sehr angenäherte Resultate. Es gibt aber trotzdem Fälle, wo Berechnung und Beobachtung stimmen, während andere Male dies nicht der Fall ist, und hängt dies wahrscheinlich mit der Dissoziation und auch mit dem Vorkommen eines scharfen Schmelzpunktes zusammen.

Wenn man eutektische Mischungen bezüglich des Schmelz- und Erstarrungsintervalles betrachtet, so wird man finden, daß

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

bei glasigen Schmelzen der betreffenden Mischungen das Intervall zwischen Beginn des Weichwerdens und völliger Flüssigkeit immer viel kleiner ist als bei andern Mischungen, und nähert sich daher diese Mischung einem einheitlichen Stoffe; das Erstarrungsintervall ist etwas größer als jenes Schmelzintervall, aber doch wieder geringer als bei den übrigen Mischungen.

Die Ausscheidungsfolge läßt sich am besten unter dem Mikroskop verfolgen und bei dieser Beobachtungsart kann man auch die Temperatur der Ausscheidungen verfolgen und die Erstarrungspunkte, insbesondere den Verlauf der Kristallausscheidung, beobachten, was vermittels der thermischen Methode nicht möglich ist, wenn, wie dies sogar in den meisten Fällen erfolgt, die Abscheidung allmählich vor sich geht und nicht plötzlich. Es gibt allerdings auch Fälle, in denen die Abscheidung plötzlich vor sich geht, aber zumeist erfolgt die Aufhebung der Übersättigung nicht auf einmal, sondern bei verschiedener Unterkühlung. Daß die Ausscheidungsfolge sehr stark von dem Kristallisationsvermögen beeinflußt wird, habe ich früher nachgewiesen.[1]

Photographieren von Schmelz- und Erstarrungsvorgängen vermittels des Kristallisationsmikroskopes.

Ein wichtiges Hilfsmittel zur Beobachtung dieser Vorgänge ist die photographische Aufnahme der Schmelzen in verschiedenen Stadien bei steigenden oder fallenden Temperaturen. Diese sind im Kristallisationsmikroskop möglich. Die Messung der Temperaturen erfolgt, wie früher beschrieben, mit dem Thermoelement, wobei die Lötstelle direkt den Boden des kleinen Schälchens aus Quarzglas, in welchem die Schmelzversuche ausgeführt werden, berühren muß. Die Temperatur wird vermittels eines eigens konstruierten Widerstandes so reguliert, daß man sie durch beliebige Zeit konstant erhalten kann und durch Ausschalten von Widerstand um 5° erheben oder fallen lassen kann. Die photographischen Aufnahmen sind besonders

[1] Diese Sitzungsberichte, 114, Abt. I, Juniheft 1905.

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

wichtig, um die Form und Menge der Kristallausscheidungen bei bestimmten Temperaturen konstatieren zu können. Sehr wichtig sind sie auch, um die allmählichen Veränderungen beim Schmelzvorgange zu veranschaulichen. Das Photographieren bei hohen Temperaturen ist mit gewissen Schwierigkeiten verknüpft und die ersten Versuche mißlangen. Im allgemeinen gelingt die Aufnahme um so besser, je höher die Temperatur; unter 1100° ist das selbstleuchtende Präparat zu lichtschwach. Mit Hilfe des Herrn stud. Hugo Proboscht, dem ich hiemit meinen Dank ausspreche, gelang es, durch Einschub eines roten Farbenfilters bei Anwendung von rotempfindlichen Platten zwischen 1200 bis 1360° Aufnahmen zu machen, die klare Bilder lieferten.[1]

Unterschiede in den Schmelzpunkten bei natürlichen und künstlichen Verbindungen.

Übersieht man die Resultate, welche verschiedene Forscher bezüglich der Schmelzpunkte künstlicher und natürlicher Verbindungen erhalten, so fallen die Unterschiede sofort auf, obgleich bezüglich der ersteren recht viel Material vorliegt. Ich habe, um diese Unterschiede zu verfolgen, einige Versuche angestellt. Die Feldspate wurden kürzlich von Allen und Day untersucht, welche ganz auffallend hohe Zahlen erhielten. Da die Methode der Messung dieselbe ist, so könnten die Unterschiede zum Teil darin liegen, daß eben unter Schmelzpunkt von ihnen etwas anderes verstanden wird als von mir, zum Teil aber wohl darin, daß die künstlichen Verbindungen eben nicht genau dieselbe chemische Verbindung darstellen wie die natürlichen; so existiert, wenn man die Analysen des Labradorits vergleicht,[2] wohl kaum eine, die die Zusammensetzung des von Allen und Day versuchten Labradors hatte. Alle natürlichen Labradorite enthalten etwas Kali, ihr Calcium- und Natriumgehalt weicht immer von dem berechneten ab, viele enthalten auch Einschlüsse. Da in erster Linie die Anwendung

[1] Siehe die gleichzeitig erscheinende Arbeit: »Silikatschmelzen IV«, Tafel I.

[2] Rammelsberg, Mineralchemie, II, 1875. — Hintze, Mineralogie, I.

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

der Schmelzpunkte auf die Ausscheidungsfolge zu studieren ist, so ist für uns auch das Studium der natürlichen Feldspate vor allem wichtig, obgleich ja das der künstlichen Mischungen auch von großem Interesse ist. Unrichtig ist es aber, zu sagen, daß Labradorit den Schmelzpunkt von 1460° hat;[1] dies könnte sich auf natürlichen, auch ganz reinen Labradorit nicht beziehen. Im allgemeinen zeigen übrigens aber isomorphe Mischungen auch ein Schmelzintervall und nicht einen Schmelzpunkt und beobachtet man das auch tatsächlich bei allen Versuchen. Bezüglich der Plagioklase verweise ich auf den betreffenden Abschnitt (p. 2 bis 6) meiner Silikatschmelzen IV.

Die Unterschiede künstlicher und natürlicher Mineralien können begründet sein 1. in der Reinheit der Kunstprodukte; 2. in der Verschiedenheit der chemischen Zusammensetzung beider, da die berechneten theoretischen Silikate in der Natur nicht vorkommen; 3. in manchen Fällen wohl auch darin, daß die künstlichen Mineralien vielleicht wirkliche Unterschiede in ihren physikalischen Eigenschaften aufweisen.

Ich habe hauptsächlich mit Mineralien gearbeitet, weil es sich ja hauptsächlich um Vergleich mit den Erstarrungsvorgängen der Gesteine handelt. Es tritt die Frage auf, ob aus chemischen Mischungen bereitete »künstliche Mineralien« mit denen der Natur ident sind. A priori ist dies wegen der weit verbreiteten Eigenschaft der Polymorphie nicht sichergestellt und muß im einzelnen Fall experimentell bewiesen werden. Für viele Verbindungen scheint das nun wirklich der Fall zu sein, wie die Versuche es gezeigt haben, für manche dagegen nicht. So war z. B. kaum zu erwarten, daß geschmolzener Wollastonit $CaSiO_3$ anders erstarrt als der natürliche und eine dimorphe Phase ergibt, die sich aber im spezifischen Gewichte wenig unterscheidet, hauptsächlich aber im Schmelzpunkte; den des Wollastonits bestimmte ich mit 1255°,[2] während der Schmelzpunkt des künstlichen Kalk-

---

[1] Allen und Day, l. c., p. 21.

[2] In Übereinstimmung hiemit fanden E. Allen und W. P. White (American Journ., 12 [1906], Februar) 1250°, sie vergaßen aber, meine frühere Bestimmung aus dem Jahre 1903 (Miner.-petr. Mitt., Bd. 22, p. 308) anzuführen.

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

silikats $CaSiO_3$ 1512° nach E. Allen und W. White betragen soll.

Auf anderem Gebiet erwähne ich die Polymorphie von Ag_2S und Cu_2S, die sich auf optischem Wege, wie ich durch direkten Versuch beweisen kann, nicht nachweisen ließ, die aber nach Hittorf[1] bei 175° und 125° sich vollzieht und durch die thermische Methode nachgewiesen werden kann, namentlich aber durch die elektrische Methode, weil bei jenen Temperaturen die Leitfähigkeit sich plötzlich ändert.

Andere Fälle sind von Gossner[2] erwähnt worden; bei der Polysymmetrie Groth's liegt nur eine geometrische Isomerie vor; Steinmetz[3] betont neuerdings, daß bei Quarz und Tridymit die Volumina nahezu gleich sind, und erwähnt ebenfalls Fälle, bei denen bei polymorpher Umwandlung die Volumveränderung eine minimale ist.

Bei den aus Schmelzfluß erzeugten künstlichen Mineralien ist also in vielen Fällen der Beweis erbracht, daß sie mit den natürlichen in vielen Eigenschaften übereinstimmen, bei andern ergibt sich Übereinstimmung aller Eigenschaften. Doch sind letztere Fälle seltener, weil die Untersuchung bisher keine genaue und umfassende war; sie beschränkte sich meist auf die Übereinstimmung der kristallographischen Eigenschaften, dann der Härte, Spaltbarkeit, optischen Konstanten und des Volums. Sie sollte aber auch noch auf die Löslichkeit und Schmelzpunktsbestimmung ausgedehnt werden. Manche Autoren, namentlich ältere, erachteten die Übereinstimmung der chemischen Zusammensetzung für genügend, um die Identität auszusprechen, aber gerade hier ist die Analyse kein Beweis für diese.

Es läßt sich nicht immer mit Bestimmtheit sagen, welche der früher erwähnten Ursachen die Verschiedenheit in einzelnen Fällen erzeugt. Wo geringere Unterschiede vorhanden sind, können es Unreinheiten sein oder die unter 2. erwähnte Ursache. Die natürlichen Labradorite sind nicht immer rein, sie sind oft eisenhaltig, daher ihr niedrigerer Schmelzpunkt.

[1] Pogg. Ann., *84*, 1 (1851).

[2] Zeitschr. für Kristallographie, Bd. 37 (1903).

[3] Zeitschr. für physik. Chemie, Bd. 53 (1906).

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Bei Anorthit ist, falls die Bestimmungen von Allen und Day richtig sind, der Unterschied so groß, daß es nicht unmöglich wäre, daß der künstliche Anorthit vielleicht eine polymorphe Kristallart darstellt, denn daß natürlicher Anorthit einen Schmelzpunkt von 1532° haben soll, halte ich für ganz ausgeschlossen.

Innere Reibung der Silikatschmelzen.

Die Viskosität der Silikate ist von größtem Einfluß auf die Ausscheidung, da das Kristallisationsvermögen (K. V.) und die Kristallisationsgeschwindigkeit (K. G.) davon abhängen, ebenso steht das Schmelzen der Silikate im Zusammenhang mit der Viskosität. Es wäre daher von der größten Wichtigkeit, dieselbe zu kennen. Daß die Größe der inneren Reibung bei verschiedenen Silikaten sehr verschieden ist, ist längst bekannt, doch liegen genaue Daten bisher nicht vor. Der Viskosität nach zerfallen die Silikate in die p. 617 erwähnten zwei Gruppen.

Von der Viskosität hängt das Kristallisationsvermögen und die Kristallisationsgeschwindigkeit stark ab; in gemischten Schmelzen, z. B. in Schmelzen von zwei oder drei Komponenten ist die Viskosität eine andere als in der eigenen Schmelze eines Stoffes und werden daher in solchen gemischten Schmelzen die K. G. und das K. V. verschieden sein. Auch die Ausscheidungsfolge hängt von der Viskosität ab 1. durch Änderung der K. G. und des K. V., 2. weil stark viskose Silikate zu Übersättigungen neigen und sich in solchen labile Gleichgewichtszustände ausbilden, denn nur in wenig viskosen Schmelzlösungen tritt stabiles Gleichgewicht auf und nur in solchen kommt der Einfluß des Lösungsgleichgewichtes auf die Ausscheidungsfolge zur Geltung.

Die innere Reibung hängt ab 1. bei demselben Silikat von der Temperatur, da sie mit letzterer stark fällt; 2. bei verschiedenen Silikaten von der chemischen Natur der Silikate.

Bei der Abhängigkeit von der Temperatur ist zu berücksichtigen, daß die Differenz zwischen der Schmelzpunktstemperatur t des Stoffes und der jeweiligen Temperatur, also $(t_1 — t)$ in Betracht kommt.

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Erhitzt man ein Silikat, so wächst der Flüssigkeitsgrad v zuerst weniger als $t_1 - t$ und allmählich tritt das Umgekehrte ein. Es gibt nun Silikate, bei denen die Viskositätsverminderung eine plötzliche ist, und solche, bei denen sie allmählich beim Erhitzen fällt, was wieder den beiden oft erwähnten Silikatgruppen entspricht.

Die Kurven sind bei ersteren mehr geradlinig und es kann v proportional dem Temperaturzuwachs, also $(t_1 - t)$ sein. Bei letzteren haben wir dagegen eine parabolische oder hyperbelähnliche Kurve. Es wurde bereits früher erwähnt, daß diese beiden Abteilungen von Silikaten durch das Verhalten beim Schmelzen und beim Kristallisieren sich unterscheiden.

Es ist aber noch zu unterscheiden zwischen der Viskosität bei der Erstarrung und jener beim Schmelzen. Erstere ist maßgebend für die Möglichkeit der Kristallbildung, da das Kristallisationsvermögen und die Kristallisationsgeschwindigkeit von ihr abhängen.

Der Einfluß der sogenannten »Mineralisatoren« oder »Kristallisatoren«, z. B. der Wolframsäure, ist vorwiegend der, die Viskosität zu vermindern, respektive die Kristallisationsgeschwindigkeit zu vergrößern. Kristallisatoren sind daher insbesondere Viskositätsverminderer.

Ein anderer Einfluß der Kristallisatoren ist auch, den Schmelzpunkt zu erniedrigen, daher insbesondere bei polymorphen Stoffen die Möglichkeit der Ausscheidung der niedriger schmelzenden Kristallart gegeben werden kann, wenn wir z. B. die Schmelze von $CaSiO_3$ erstarren lassen. Früher suchte man den Einfluß der Kristallisatoren mehr als einen chemischen darzustellen und ihn durch Zwischenreaktionen, die die betreffenden Verbindungen eingehen sollten, zu erklären, doch finden solche Reaktionen doch selten statt.

Bestimmung der inneren Reibung.

Von den Methoden, welche zur Bestimmung der inneren Reibung von Flüssigkeiten angewendet werden, ist die, nach welcher die Zeit T, innerhalb der eine Flüssigkeitsmenge unter einem Drucke P durch ein Kapillarrohr strömt, eine der wichtigsten. Man muß bekanntlich diese Zeit T mit der, welche

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Wasser zur Durchströmung braucht, vergleichen: T', und außerdem die Dichte der Flüssigkeit δ kennen, um dann aus der Formel $\frac{\eta}{\eta'} = \frac{T.\delta}{T'}$, in welcher η' den Koeffizienten der inneren Reibung für Wasser bedeutet, berechnen.

Foussereau[1] hat für einige geschmolzene Salze den Reibungskoeffizienten nach dieser Methode bestimmt und die Zeit gemessen, welche notwendig ist, damit die Schmelze einen bestimmten Abschnitt eines Kapillarrohres durchläuft, und den Zeitabschnitt mit dem des bei Wasser erhaltenen verglichen, wobei die Ausdehnung des Glases, durch welches die Schmelze durchfloß, berücksichtigt wurde.

Nach Foussereau wurden die von Poiseuille erhaltenen Gesetzmäßigkeiten für die von ihm verwendeten Salzschmelzen bestätigt.

Die Anwendung der Methode stößt auf große Schwierigkeiten; erstens wird T bei verschiedenen Temperaturen sehr verschieden sein, im allgemeinen aber gegenüber T' sehr groß sein, dann ist δ sehr schwer genau zu bestimmen und es werden also große Fehlerquellen eintreten; besonders ist aber die Ausführung der Versuche sehr schwierig.

Die Methode, die Schwingungen einer mit der Flüssigkeit gefüllten Kugel (Helmholtz und Pietrowski) oder die Schwingungen einer Kugel in der Flüssigkeit zu beobachten (König), halte ich nicht für anwendbar. Besser erscheint die Methode von Jones,[2] das Niederfallen eines Kügelchens zu beobachten.

Genaue Methoden erwiesen sich bisher als nicht gut anwendbar, auch weil der Raum, in welchem mit geschmolzenen Flüssigkeiten experimentiert werden kann, sehr gering und die Viskosität so groß ist, daß jene Methoden versagten. Um einen Vergleich der Viskosität der einzelnen Silikatschmelzen zu ermöglichen, habe ich die Länge gemessen, in welche ein Platinstift vom Gewichte von 165 g in die Schmelze eindringt. Die Methode kann aber keine genauen Resultate

[1] Annales de chimie et de physique, VI. Ser., 1885, Bd. V, 360.

[2] Philos. Magaz., *37*, 451 (1894).

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

liefern, da bei sehr viskosen Flüssigkeiten oft nur ein Eindringen von $^1/_2$ *mm* stattfindet und bei sehr wenig viskosen Stoffen sofort untersinkt.

Zum Vergleiche der inneren Reibung der Silikatschmelzen ist diese vorläufige Methode immerhin brauchbar, statt dieser könnte man ähnlich wie Jones eine Platinkugel fallen lassen und nach der Geschwindigkeit, mit welcher diese eindringt, die Viskosität beurteilen. Im Vergleiche mit Wasser oder nur mit Glyzerin, dessen innere Reibung 42mal so groß ist wie die des Wassers, war die der Silikatschmelzen enorm; und zwar ist das Verhältnis von $\frac{\eta}{\eta'}$ für die verschiedenen Silikate weniger verschieden, da η' sehr klein im Verhältnis zu η ist.

Ich halte es nicht für unmöglich, für eines der früher erwähnten Silikate, bei denen η verhältnismäßig klein ist, z. B. Akmit, Fayalit, Augit, durch die Beobachtung der Ausflußgeschwindigkeit das genannte Verhältnis zu bestimmen.

Es geht aus den bisherigen, ganz rohen Messungen hervor, daß bei Augit, Hornblende, Eisenolivin die Viskosität beim Schmelzpunkte sofort abnimmt, während bei andern Silikaten Leucit, Nephelin, Albit, Orthoklas die Viskosität allmählich abnimmt.

Auch Day und Allen haben einige Versuche über Viskosität der Feldspate gemacht, die mit meinen übereinstimmen.

Viskosität erstarrender Silikatschmelzen.

In meinen Silikatschmelzen, III. Mitteilung,[1] hatte ich versucht, die Viskosität der schmelzenden Silikate bei Temperaturerhöhung zu untersuchen und wenigstens annähernd die Viskositätsveränderung zu messen. Hiebei ergab sich, daß ein Teil der Silikate, wie Augit, Hedenbergit, Diopsid wie auch Magnetit, bei Temperaturen, die wenig über dem Schmelzpunkte liegen oder mit ihm zusammenfallen, eine plötzliche Viskositätsverminderung zeigen und daß bei ihnen Umwandlungspunkt und Verflüssigungspunkt ungefähr zusammenfallen, während bei andern Körpern, wie den Feldspaten, Leucit und Quarz, letz-

[1] Diese Sitzungsberichte, Bd. 114, Juni 1905.

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

teres nicht der Fall ist und daß diese erst allmählich bei steigender Temperatur ihre Viskosität verlieren und, obwohl sie bereits glasig-amorph sind, doch noch einen bedeutenden Viskositätsgrad zeigen.

Für die Kristallisation einer Schmelze sind bekanntlich maßgebend das Kristallisationsvermögen und die Kristallisationsgeschwindigkeit; diese hängen ab von der wechselnden Viskosität der Schmelzen bei der Abkühlung. Es fragt sich dabei, wie groß die Viskosität ist zwischen dem Schmelzpunkt und dem Ausscheidungspunkte. Die Ausscheidung einer Verbindung kann bekanntlich nicht über ihrem Schmelzpunkte stattfinden, sondern der Erstarrungspunkt liegt nicht über, sondern unter dem Schmelzpunkte, falls beide nicht zusammenfallen.

Ich habe nun nach der früher[1] angegebenen, allerdings nur sehr angenäherten Methode versucht, die Viskosität bei sinkender Temperatur zu schätzen, soweit der Flüssigkeitsgrad eben noch merklich ist. Hiebei ergeben sich jedoch wieder jene zwei Klassen von Körpern, die wir früher aufstellen konnten, nämlich solche, bei welchen die Viskosität sich plötzlich, und solche, bei denen sie sich allmählich ändert. Erstere sind nun diejenigen Stoffe, deren Flüssigkeitsgrad beim Schmelzpunkte noch recht bedeutend ist, während die andern Stoffe über dem Schmelzpunkte schon sehr viskos sind; letztere können daher nicht kristallinisch erstarren, weil in dieser stark viskosen Schmelze die Kristallisationsgeschwindigkeit unendlich klein ist. Zu diesen ersteren gehören Augit, Akmit, Labradorit, Hedenbergit, Olivin, zu den andern Albit, Orthoklas, Quarz und in geringerem Grade Nephelin, Leucit. Hier nun die Resultate bei einigen Silikaten.

1. Labradorit von Kiew $(CaAlSi_2O_8)_4(NaAlSi_3O_8)_3$ (Fig. 3).

Bei 1280° ist dieser Labradorit vollkommen flüssig; er wurde bis 1300° erhitzt und langsam gekühlt, wobei bei 1200° die Schmelze flüssig verbleibt, so daß der Platinstab bei 5 *mm* tief einsinkt. Auch bei 1160° sinkt er noch bis fast 4 *mm* ein;

[1] Diese Sitzungsberichte, Bd. 114, Juniheft 1905.

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

erst bei 1100° wird die Viskosität größer, der Stab sinkt nur noch zirka $1^1/_2$ bis $1^1/_4$ *mm* ein und bald darauf bei 1080° nur noch 1 *mm*; bei 1070° kann noch eine kleine Einwirkung wahrgenommen werden, bei 1060° ist die Schmelze ganz fest. Bei einer Wiederholung des Versuches mit neuem Pulver war der Stab in der Schmelze bei 1190° noch 4 *mm* tief eingesunken, bei 1160° aber $3^1/_2$ *mm*, bei 1140° 3 *mm*; erst bei 1100°

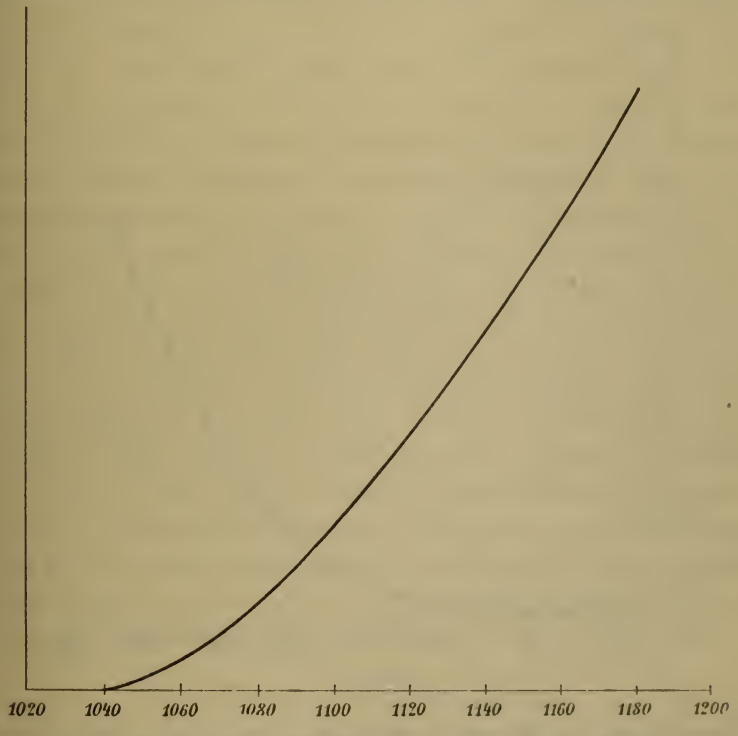


Fig. 3.

zeigt sich merkliche Erhöhung der Viskosität und der Stab sinkt nun etwas über 1 *mm* ein, bei 1050° war die Schmelze ganz fest.

Aus diesen Daten folgt, daß die Unterkühlung sehr bedeutend ist und daß von zirka 1160 bis 1050° sich Kristalle bilden können, was übrigens auch aus den später zu erwähnenden Versuchen mit dem Kristallisationsmikroskop hervorgeht.

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

2. Erstarrung des Orthoklases $KAlSi_3O_8$ (Fig. 4).

Der Orthoklas gibt beim Erstarren keine Kristalle; solche erhält man nur bei Zusatz sogenannter Kristallisatoren. Der Einfluß besteht darin, daß die Viskosität, trotzdem der Schmelzpunkt herabgesetzt wird, so stark vermindert wird, daß bei der Erstarrung weit unter dem Schmelzpunkte des Gemenges die Schmelze noch so flüssig ist, daß die Kristalle wachsen können,

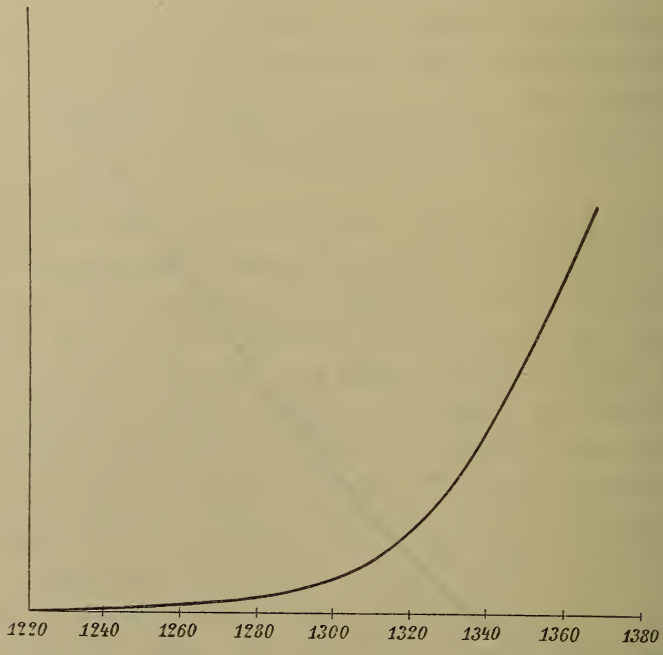


Fig. 4.

während dies in der reinen Orthoklasschmelze nicht möglich ist. Jeder Körper, der die Viskosität herabsetzt, kann als Kristallisator wirken. In der Natur dürfte das Wasser oft von größtem Einflusse sein; es wirkt schmelzpunktherabsetzend und viskositätsvermindernd. Die folgenden Bestimmungen der Viskosität zeigen, daß über dem Schmelzpunkte von zirka 1220° der Orthoklas fast fest ist und demnach Kristalle sich nicht bilden können.

Adular vom Gotthard, der also das reinste Material darstellt, das in der Natur vorkommt und der die Zusammen-

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

setzung $KAlSi_3O_8$ hat, wird erst bei zirka 1300° einigermaßen flüssig, während schon viel früher die Umwandlung in die glasig-amorphe Phase sich vollzieht; der Schmelzpunkt, bei dem also noch die kristallisierte Phase neben der amorphen vorhanden ist, liegt bei 1210 bis 1220°; bei 1250° ist nach meinen Messungen kein Kristall mehr vorhanden. Untersucht man dann die erkaltete Masse, so hat man ein Glas vor sich und dies zeigt, daß die Umwandlung sich vor dem Flüssigwerden vollzieht. Läßt man nun umgekehrt Orthoklas, den man auf etwa 1350° erhitzt hat, bei welchem Punkte die Schmelze vollkommen flüssig ist, erkalten, so zeigt es sich, daß bei 1250°, bei welcher Temperatur sich die ersten Kristalle bilden konnten, falls keine Unterkühlung stattfinden würde, die Schmelze nahezu fest ist und bei 1220° vollkommen fest, und das beweist, daß sich dann keine Kristalle mehr bilden können, weshalb man bei der Erstarrung des Orthoklases keine Kristalle, sondern nur Glas erhält. Die näheren Daten sind folgende: Bei 1220° wird die Schmelze glasig, ist aber noch ganz fest, und erst gegen 1300° sinkt der Platinstab etwas ein. Bei 1370° dringt dieser zirka 3 *mm* tief ein. Es wird nun langsam abgekühlt. Bei 1320° dringt der Stab kaum bis $^1/_2$ *mm* ein, bei 1280° ist noch ein sehr geringes Maß von Plastizität vorhanden, bei 1220° ist die Schmelze ganz starr; hieraus ist ersichtlich, daß sich aus der Orthoklasschmelze keine Kristalle bilden können, denn diese könnten sich nur unter 1220° absetzen, hier ist aber vollkommene Starrheit vorhanden.

3. Tonerde-Augit (Fig. 5).

Ganz anders ist das Verhalten des Tonerde-Augits (von den Monti rossi).

Bei der Erhitzung geht die Umwandlung zwischen 1185 bis 1200° vor sich und schon bei diesen Temperaturen zeigt sich ein gewisser Grad von Flüssigkeit, bei 1210° war aber dieser Augit bereits vollkommen flüssig. Bei dem umgekehrten Vorgange waren die Verhältnisse folgende: Bei 1225° war noch vollkommene Flüssigkeit zu beobachten, der Platinstab dringt ganz in die Schmelze ein. Bei 1195° dringt er 4 *mm*, bei 1185°, welches der untere Punkt des Schmelzpunktintervalles

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

ist (bei welcher Temperatur jedoch bei Temperaturerhöhung beim Erhitzen die Kristalle noch fast fest sind), tritt nun bei der Erstarrung ein großer Flüssigkeitsgrad auf, der Stab sinkt $3^1/_2$ *mm* tief ein; bei dieser Temperatur können sich schon Kristalle bilden. Die Viskosität wächst nun sehr langsam, bei 1160° sinkt der Stab $1^1/_2$ *mm* tief ein, bei 1140° noch $^1/_4$ *mm*, bei 1135° ist noch Plastizität vorhanden, zwischen 1140 bis 1130° wird die Schmelze ganz fest.

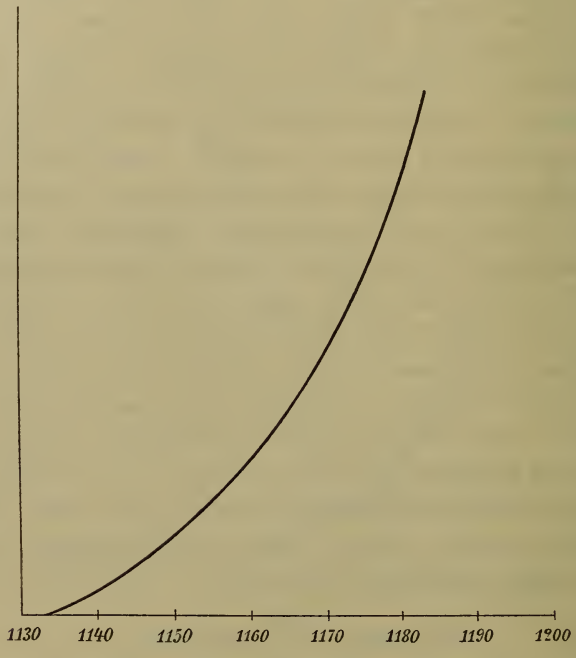


Fig. 5.

4. Elaeolith $K_2Na_6Al_8Si_9O_{34}$ (Fig. 6).

Elaeolith von Miass wird bei 1190° beginnen zu schmelzen und ist bei zirka 1220° in Glas umgewandelt; bei 1270° ist dieses vollkommen flüssig. Es wird nun abgekühlt; bei 1235° dringt der Stab noch 2 *mm* tief ein; die Schmelze beginnt viskos zu werden; bei 1200° dringt sie noch 1 *mm* tief ein; dies ist, wie sich unter dem Mikroskop ergibt, der Punkt, bei dem sich Kristalle bilden können.

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Bei 1190° sinkt der Stab kaum merklich mehr ein und bei 1175° ist die Schmelze ganz fest; demnach ist das Temperaturgebiet, bei welchem sich Kristalle bilden können, klein und dies erklärt das geringe Kristallisationsvermögen des Nephelins.

Es wird natürlich notwendig sein, wenigstens bei den leichtflüssigeren Silikaten durch genauere Methoden, z. B. durch Beobachtung der Ausflußgeschwindigkeit, die Viskosität zu messen; bei der Gruppe *B* von Silikaten, die (p. 617) er-

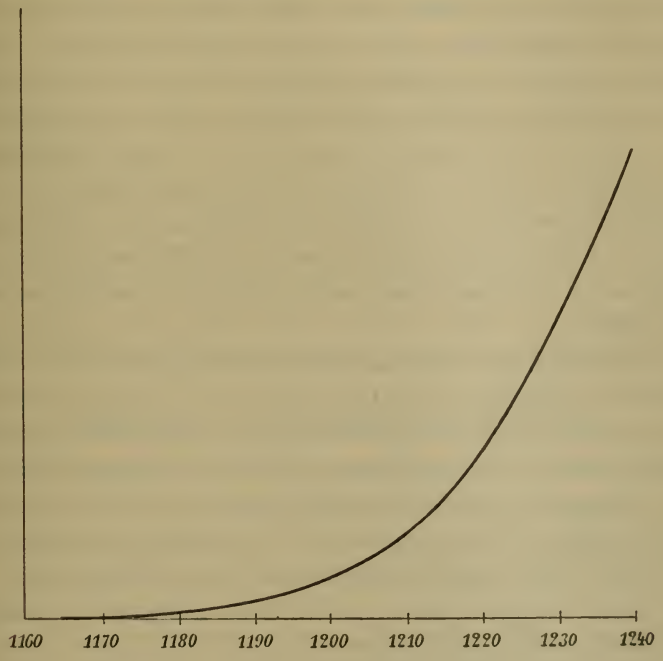


Fig. 6.

wähnt wurden, sind allerdings jene genaueren Methoden ausgeschlossen; sehr störend ist für die exakte Messung der große Temperatureinfluß.

Die Dissoziation der Silikatschmelzen und das Nernst'sche Gesetz.

Silikatschmelzen sind Elektrolyte und daher dissoziiert. Über die Dissoziation der Schmelzen überhaupt ist nicht viel be-

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

kannt; genauere Arbeiten über das Leitvermögen der Schmelzen liegen nur wenige vor, wie die von F. Braun, Foussereau,[1] Poincarré,[2] Graetz.[3]

Bei den von jenen Forschern untersuchten Schmelzen, Chloriden, Nitraten, Sulfaten, war das Leitvermögen ein sehr großes und es nimmt mit der Temperatur stark zu.

Für Silikate haben Barus und Iddings in drei Fällen das Leitvermögen bestimmt, wobei sich keine Gesetzmäßigkeit ergab, weil bei den Versuchen keine einfachen Silikate von stöchiometrischer Zusammensetzung, sondern mechanische Gemenge, Kristallkonglomerate, angewandt wurden. Es ergibt sich daher die Notwendigkeit der Bestimmung der Leitfähigkeit 1. reiner Silikate, 2. gemengter Silikate, indem kleine Mengen eines Silikates *A* in einem Silikat *B* von bekannter Leitfähigkeit gelöst werden. Aus vorläufigen Untersuchungen und auch aus den Versuchen von Barus und Iddings geht hervor, daß der Temperatureinfluß auf die Dissoziation ein enormer ist, indem diese mit steigender Temperatur sehr stark wächst.

Für Elektrolyte hat das Nernst'sche Gesetz von der Löslichkeitserniedrigung bei Gegenwart eines gemeinschaftlichen Ions Gültigkeit. Demnach müssen sich auch für Schmelzlösungen Schlüsse über die Dissoziation aus der Anwendung des Nernstschen Gesetzes ergeben. Die zahlreichen Versuche zeigen nun, daß bei Zugabe eines fremden Ions die Löslichkeit erhöht und bei Zugabe eines gemeinschaftlichen Ions erniedrigt wird. Im allgemeinen zeigen aber die bisherigen Beispiele keine sehr große Veränderung, höchstens 40 bis 50°, oft sogar weniger, was 1·5 bis 3% ausmacht, und dabei müssen noch die Versuchsfehler angerechnet werden; aber die Konstanz der Erniedrigung zeigt doch, daß wirklich ein Einfluß vorhanden ist: Es gibt aber auch Ausnahmsfälle, wo die Schmelzpunkte erhöht werden, statt, wie die Theorie es verlangt, erniedrigt.

So hat Orthoklas $KAlSi_3O_8$ die Eigenschaft, die Schmelzpunkte von Mischungen aus Olivin Mg_2SiO_4 und Diopsid

[1] Annales de chimie et physique, VI série, 5 (1885).

[2] Ibidem, VI sér., 21 (1890).

[3] Annalen der Physik, Bd. 40.

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

$CaMgSi_2O_6$ zu erhöhen. In den meisten Fällen liegt aber ein nicht unmerklicher Einfluß vor und dies zeigt, daß der Dissoziationsgrad wahrscheinlich doch kein sehr geringer ist, wenn er auch nicht ein bedeutender ist. Ohne Bestimmung der Leitfähigkeit sowohl einfacher als auch gemischter Schmelzen kann aber kein exakter Schluß gezogen werden. Daß bei Zusatz eines Nichtsilikates die Schmelzlöslichkeit bedeutend geändert wird, ist begreiflich, doch treten dann meist chemische Reaktionen in der dissoziierten Schmelze ein, welche die Schmelzkurven verändern; außerdem können z. B. Al_2O_3, Fe_2O_3 sich mit Silikaten in isomorpher Mischung verbinden. Der Einfluß eines dritten Ions zeigt aber, daß der Dissoziationsgrad oft ein merklicher ist; jedoch sind direkte Versuche notwendig.

Ich habe daher bereits angefangen, die experimentelle Bestimmung der Leitfähigkeit einfacher und gemengter Silikatschmelzen durchzuführen; doch sind nicht geringe technische Schwierigkeiten, welche sich einer genaueren Bestimmung entgegenstellen, vorhanden, insbesondere wegen des großen Temperatureinflusses, während die Polarisation wenig störend wirkt.

Elektrische Leitfähigkeit und Viskosität.

Die Leitfähigkeit von Silikatschmelzen wechselt stark mit der Temperatur und ebenso wächst der Flüssigkeitsgrad stark bei steigender Temperatur. Foussereau hat in einigen Fällen den Zusammenhang zwischen Viskosität und elektrischer Leitfähigkeit untersucht.

Bei dem großen Einflusse der Viskosität auf die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen war vielleicht zu erwarten, daß viskose Silikate weniger dissoziiert sind, und Foussereau hat den Quotienten $\frac{\eta}{\varkappa}$, wenn η den Reibungskoeffizienten, $\varkappa$ die elektrische Leitfähigkeit bei derselben Temperatur darstellt, für verschiedene geschmolzene Salze und bei verschiedenen Temperaturen berechnet; er schloß, daß das Leitvermögen jedes Salzes bei verschiedenen Temperaturen dem Reibungskoeffizienten η proportional ist. Ein Vergleich verschiedener Salze gab keine einfache Relation zwischen η und $\varkappa$.

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Für Silikate kann ebenfalls angenommen werden, daß bei steigender Temperatur diese beiden Größen proportional sich ändern und daß der Dissoziationsgrad bei hoher Temperatur größer ist; die Änderung von η und $\varkappa$ ist eine sehr bedeutende.

Beurteilung der Dissoziation aus der Gestalt der Schmelzkurven.

Die Änderung der Schmelzkurven bei dissoziierten Verbindungen wurde vor kurzer Zeit durch Bakhuis-Roozeboom[1] einer theoretischen Betrachtung unterzogen, welche sich hauptsächlich auf den Fall bezieht, bei welchem die beiden Komponenten zu einer binären Verbindung zusammentreten. Auch Kremann[2] hat früher solche Fälle bei organischen Verbindungen studiert und die Kurven benützt, um aus ihnen den Dissoziationsgrad kennen zu lernen. Die Berechnungen sind nach Roozeboom sehr kompliziert und dürfte nach ihm ein Bild vom Dissoziationsgrad aus der Abflachung der Schmelzkurven nur bei binären Gemischen organischer Körper ableitbar sein. Er schließt, daß die Existenz einer Schmelzkurve einer binären Verbindung die Existenz dieser in den flüssigen Gemischen ihrer Komponenten voraussetzt.

Wichtig ist sein Satz, daß bei scharfen Schmelzpunkten das Ionisationsgleichgewicht sich rasch einstellt; wir können daher z. B. bei der ersten Klasse von Silikaten *(A)*, vergl. p. 618, schließen, daß hier tatsächlich das Ionisationsgleichgewicht sich viel rascher einstellt als bei der zweiten Klasse (Feldspat, Leucit). Bei diesen findet in der Schmelzlösung ein Zerfall in Komponenten statt.

Auch von einem andern Standpunkte kommen wir zu ähnlichen Resultaten; jene letztere Klasse von Silikaten ist nicht so leicht kristallisierbar wie erstere. Schmilzt man die ersteren Silikate, so bekommt man meistens bei der Umschmelzung denselben Körper wieder, was bei ersteren nicht zutrifft. Auch mißlingen bei jenen die Impfversuche. Es scheint, daß also die Viskosität mit der langsamen Einstellung des Gleichgewichtes in Zusammenhang steht.

---

[1] Zeitschr. für physik. Chemie, *53*, 449 (1905).

[2] Diese Sitzungsberichte, Bd. 113 (1904).

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Man könnte daher aus dem Umstande, daß die Klasse *B* keinen scharfen Schmelzpunkt hat, schließen, daß hier stärkerer Komponentenzerfall in der Schmelze eingetreten ist wie bei 1, andrerseits sind aber jene Silikate stark viskos, was eine geringe Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen voraussetzt; man kann sich daher denken, daß in stark viskosen Silikaten bei der Erstarrung sich kein Ionisationsgleichgewicht einstellt und diese nicht kristallisieren. Solche Silikate haben daher auch kleines Kristallisationsvermögen. Es werden sich daher auch Beziehungen zwischen Dissoziation, Viskosität und dem Kristallisationsvermögen sowie dem Vorhandensein eines scharfen Schmelzpunktes ergeben.

Es ist auch wirklich häufig der Fall beobachtet worden, daß die Schmelzkurven nicht die ideale Form zeigen, sondern daß Unregelmäßigkeiten, Abflachungen, Erhöhungen vorkommen; in andern Fällen hat die Schmelzkurve kaum einen deutlichen eutektischen Punkt. Sie ist ganz abgeflacht und mehr horizontal; dies würde auf Dissoziation, auf Zerfall in Komponenten hinweisen. Namentlich Schmelzen, die Nephelin, Albit enthalten, zeigen solche flache Kurven ohne scharfen eutektischen Punkt. Wo also ein solcher nicht vorkommt, dürfte Dissoziation in stärkerem Grade zu vermuten sein.

Übersicht.

Die Resultate dieser Arbeit stelle ich kurz zusammen:

1. Die Silikate zerfallen in zwei Klassen; die erste zeichnet sich durch größere Viskosität, wenig scharfen Schmelzpunkt, geringeres Kristallisationsvermögen aus. Das Ionisationsgleichgewicht stellt sich langsam bei ihnen ein. Die andere Klasse hat geringere Viskosität, schärferen Schmelzpunkt, großes Kristallisationsvermögen. Zu diesen ersteren gehören die einfachen, zu den letzteren die komplexeren Silikate, welche in der Schmelze thermolytisch in zwei Komponenten zerfallen.

2. Für die Möglichkeit der kristallinen Erstarrung eines Silikates ist die Veränderung der Viskosität bei fallender Temperatur von Wichtigkeit; Schmelzen, die bei der Erstarrung unter ihrem Schmelzpunkte noch einen großen Flüssigkeits-

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

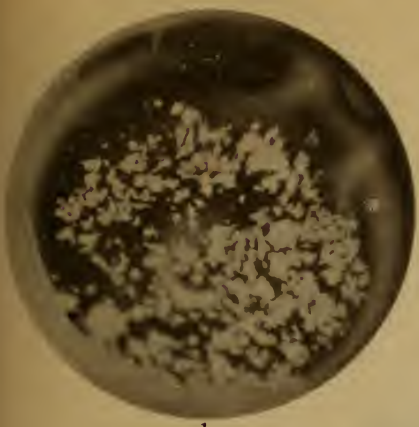
grad haben, zeigen großes Kristallisationsvermögen; dies sind zumeist solche Silikate, welche nicht in Komponenten zerfallen.

3. Zur Bestimmung der Schmelz- und Erstarrungskurven ist die optische Methode mit dem Kristallisationsmikroskop viel besser geeignet als die thermische bei jenen Stoffen, deren Schmelz- und Kristallisationsgeschwindigkeit sehr gering ist.

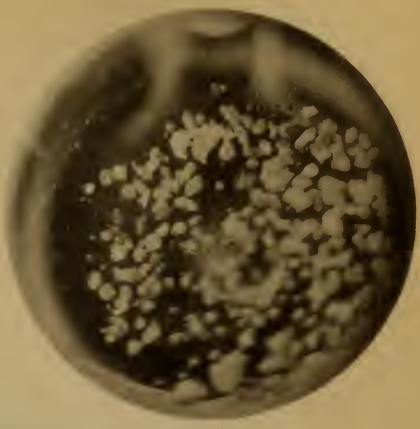
4. Bei Silikatgemengen müssen die Schmelzpunkte kristalliner Mischungen, die Erweichungspunkte der Gläser und die Erstarrungspunkte bestimmt und die entsprechenden Kurven verglichen werden. Die letzteren Kurven laufen meist annähernd parallel, doch sind die Punkte der letzten Erstarrung stark von der Unterkühlung abhängig. Das Schmelz- und Erstarrungsintervall eutektischer Mischungen hängt von der Viskosität ab; bei wenig viskosen Mischungen ist es geringer.

5. Eine Anzahl von Beobachtungen läßt auf Dissoziation der Silikatschmelzen schließen, doch muß vor allem die Leitfähigkeit direkt bestimmt werden.

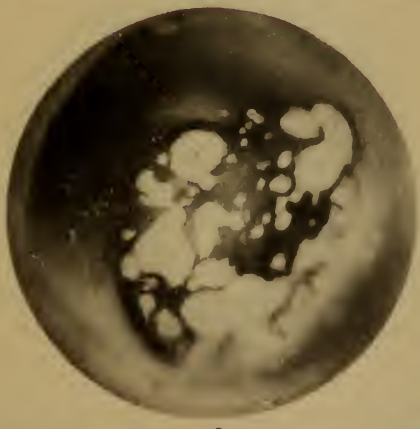
Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at



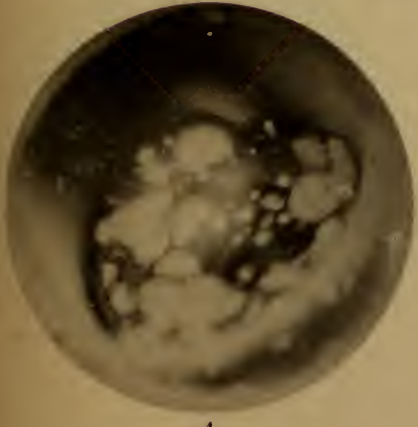
1



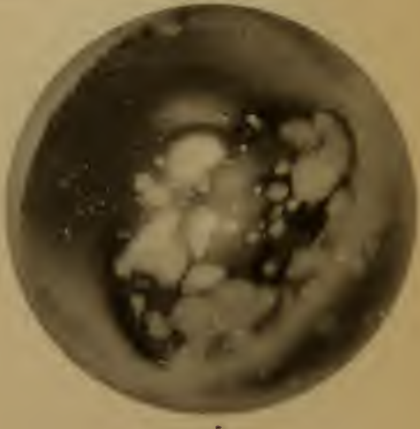
2



3



4

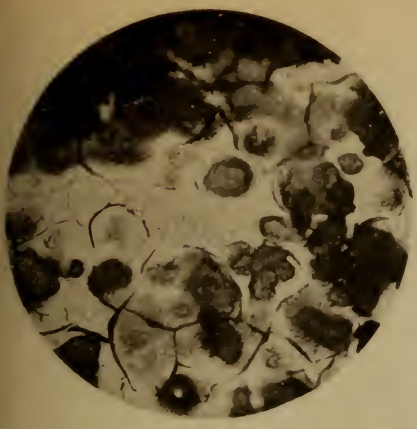


5

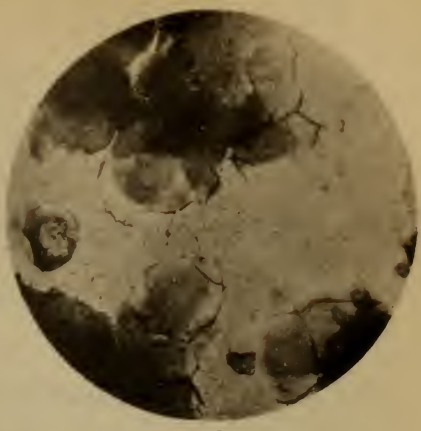
Lichtdruck v. Max Jaffé, Wien.

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

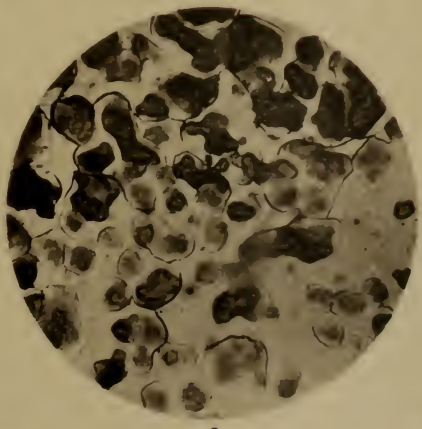
Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at



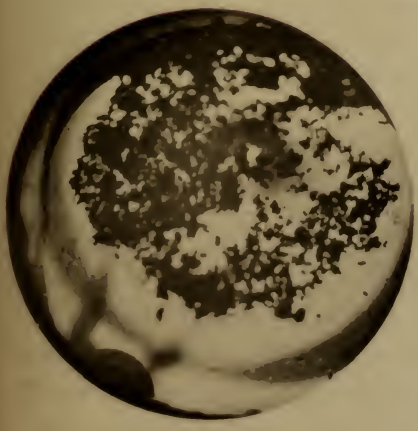
1



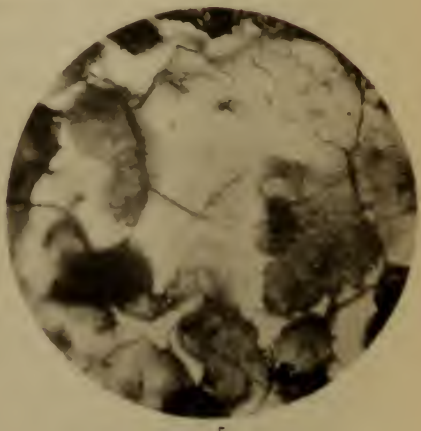
2



3



4



5

Lichtdruck v. Max Jaffé, Wien.